

# 古典理想気体を構成する全ての粒子を識別したときの エントロピーについて

富田裕介 芝浦工業大学 02/Apr/2015

分配関数に付く因子  $N!$  は、同種粒子の識別が不可能であることから来ており、「古典統計力学にも量子論の考え方が現れている」などという説明が付されることも多い。しかし同種粒子の識別が不可能であっても、低密度の気体であれば、それぞれの粒子が衝突するまでは、一つひとつの粒子の位置、ひいては粒子の識別は可能であるし、数値計算においては、粒子の情報は配列に格納されているので、個々の粒子を識別不可能な状態に置く方が不可能である。ここら辺の事情を筋道立てて説明されているものが見当たらなかったもので、少し自分の手を動かしてみて、粒子の識別可能性とエントロピーの示量性の関係についてまとめてみたのが以下のノートである。

$N!$  の因子は、個々の粒子が占める場所 (配置) に由来するので、以下では粒子の位置のみに関心を払い、粒子の運動量については考慮しない。また、粒子の位置の計算には格子ガス模型を用い、個々の粒子は格子点上にのみ存在するものとした。連続空間を考える場合には、排除体積効果や、以下の計算に現れる階乗をガンマ関数に置き換えたりすることで読み替えることが可能だと思う。

## [Ising 模型]

まず Ising 模型を用いて、気体のエントロピーを計算してみようと思う。気体の取り得る状態数を計算し、その対数 (エントロピー) が示量的であることを示す。Ising スピンは「上向き」と「下向き」の 2 状態を取り得るが、格子ガス模型では「上向き」を粒子がいる状態、「下向き」を粒子がいない状態に読み替える。個々の Ising スピンの区別は行わないので、以下の計算は粒子の識別を行わない、単一種の理想気体の計算に対応する。

格子点の数を  $N$ 、粒子数を  $n$  とすると、格子ガスの状態数  $W$  は、

$$W = \frac{N!}{n!(N-n)!}$$

これより、エントロピー  $S$  は、

$$\begin{aligned} S &= \ln W = \ln N! - \ln n! - \ln(N-n)! \\ &\simeq (N \ln N - N) - (n \ln n - n) - [(N-n) \ln(N-n) - (N-n)] \\ &= N \ln \frac{N}{N-n} + n \ln \frac{N-n}{n} \end{aligned}$$

と計算される。ここで、Boltzmann 定数  $k_B$  を 1 とし、1 行目から 2 行目で Stirling の近似を用いた。気体の密度 ( $n/N$ ) を一定にして、系を  $\alpha$  倍すると、エントロピーは  $\alpha$  倍になることから、このエントロピーは示量的であることが分かる。

## [ $Q$ -state Potts 模型]

次に  $Q$ -state Potts 模型を考える。 $Q$ -state Potts 模型は 1 つのスピンが  $Q$  個の状態を取り得る模型で、 $Q = 2$  のとき Ising 模型に対応する。 $Q = 3$  であれば、ひとつのスピン状態を気体が存在しない状態に割り当て、残りの 2 状態を粒子の種類 (たとえば A と B) に対応させる。つまり、 $Q$ -state Potts 模型は  $Q - 1$  種の粒子がある格子ガス模型に対応する。 $q = Q - 1$  として格子ガスの状態数を計算すると、

$$W = \frac{N!}{n!(N-n)!} q^n$$

を得る。よってエントロピーは,

$$S = N \ln \frac{N}{N-n} + n \ln \frac{N-n}{n} + n \ln q$$

で, これは示量的である。

[全ての粒子に名前をつける]

全ての粒子に名前をつけて, 個々の粒子の識別を行う。これを実現するには,  $Q$ -state Potts 模型において, 全ての粒子が, 重複することなく, 異なる状態を取っていればよい。つまり,  $q \geq n$  として状態数を計算すると,

$$W = \frac{N!}{n!(N-n)!} \frac{q!}{(q-n)!}$$

を得る。

状態数が粒子数に対して圧倒的に大きいとき ( $q \gg n$ ),

$$\frac{q!}{(q-n)!} \sim q^n$$

だから, エントロピーは,

$$S = N \ln \frac{N}{N-n} + n \ln \frac{N-n}{n} + n \ln q$$

と Potts 模型と同じ結果を得る。  $q$  が非常に大きいとき, 異なる粒子に割り当てた状態が同じになる確率はほぼゼロになることを考えれば納得のいく結果である。

状態数と粒子数がほぼ同じオーダー ( $O(q) = O(n)$ ) のときエントロピーは,

$$S = N \ln \frac{N}{N-n} + n \ln \frac{N-n}{n} + q \ln q - (q-n) \ln(q-n) - n$$

である。状態数が粒子数より一定数だけ大きい ( $q = n + c$ ,  $c$  は非負の定数) とき,

$$S = N \ln \frac{N}{N-n} + n \ln \frac{N-n}{n} + q \ln q - c \ln c - n$$

で, 状態数を定数とみなせばエントロピーは示量的である。

次に, 状態数が粒子数の一定倍 ( $q = an$ ,  $a$  は 1 より大きな定数) のとき,

$$\begin{aligned} S &= N \ln \frac{N}{N-n} + n \ln \frac{N-n}{n} + q \ln q - (a-1)n \ln[(a-1)n] - n \\ &= N \ln \frac{N}{N-n} + n \ln \frac{N-n}{n} + q \ln q - \left(\frac{a-1}{a}q\right) \ln \left(\frac{a-1}{a}q\right) - n \end{aligned}$$

となって, 状態数を定数とみなせば, やはりエントロピーは示量的である。

以上の計算は粒子間に相互作用が働いていないので, 各粒子に割り当てられた状態は本質的でなく, その格子点に粒子が存在しているか, もしくは, 存在していないかが本質的である。よって, 状態数  $q$  に由来する項は物理現象に本質的な寄与はせず, 単に状態の数え上げの都合で現れた項である。つまり, 全ての粒子に名前をつけたときの古典理想気体のエントロピーにおける本質的な項は,

$$S = N \ln \frac{N}{N-n} + n \ln \frac{N-n}{n}$$

であり, 粒子の識別をしなかった結果と一致する。上の式で落とした残りの項は, 名前空間の広がりに着目したときにのみ考慮されるべき項であって, 理想気体の運動に着目する限りにおいては無

視して構わない。数値計算の文脈から言えば、状態数  $q$  は計算のために用意した配列のサイズであり、配列のサイズが物理に影響を及ぼさないことを認めれば、粒子の識別を行っても行わなくても、古典理想気体のエントロピーは同一の式で表される。